

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420776

研究課題名(和文) マイクロ波高速加熱を利用した結晶化過程の精密制御によるゼオライト膜のナノ薄膜化

研究課題名(英文) Preparation of zeolite nano-film by precise control of crystallization process assisted by microwave rapid heating

研究代表者

樋口 健志 (Higuchi, Takeshi)

山形大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：40312756

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロ波加熱によるゼオライト形成過程を透過型・走査型電子顕微鏡，動的光散乱，核磁気共鳴，X線回折，小角X線散乱等により解析した。その結果，次のような重要な基礎的知見を得た。(1)原料アルコキシドの加水分解溶液では微量の結晶核が存在しているが，大部分は16nm程度の鎖状の重合物である。(2)300Wマイクロ波加熱により90min頃までに重合構造が緻密化し，200min頃からLTA型ゼオライトが生成し始め，400minまでに200nm程度の粒子に成長する。(3)加熱12hまでに結晶性が上昇するとともに重合が完了する。(4)加熱24h頃に結晶性が極大となり，その後は溶解・再析出が支配的となる。

研究成果の概要(英文)：The process of zeolite formation by microwave heating was analyzed by transmission and scanning electron microscope, dynamic light scattering, nuclear magnetic resonance, X-ray diffraction, small angle X-ray scattering. Several pieces of fundamental knowledge were successfully obtained as follows.

(1) Trace amount of crystal nuclei are present in hydrolysed solution of alkoxide, but most of them are chain polymer of about 16 nm in length. (2) The polymerization structure densifies by 300 W microwave heating up to around 90 min, LTA type zeolite starts to be formed from around 200 min, and by 400 min, grows to particles of about 200 nm. (3) The crystallinity is increased by 12 h of heating and the polymerization is completed. (4) The crystallinity becomes maximum at around 24 h of heating, and dissolution / reprecipitation becomes dominant after that.

研究分野：材料プロセス工学

キーワード：合成ゼオライト マイクロ波加熱 分離膜

1. 研究開始当初の背景

ゼオライト膜は分子ふるい効果による高い分子選択性があり、バイオエタノールの脱水や排ガス中の CO₂ 除去等に有用である。共沸蒸留等による脱水やアミン系抽出剤による CO₂ 除去などよりも容易に精製度を上げることができるほか省エネルギー・グリーンケミストリーの観点からもポテンシャルが高いものの、現状では従来法を代替するに至っていない。一つの要因として膜プロセスの生産速度の低さがあると推定されるが、膜そのものの改良は立ち遅れている。

実用化レベルのゼオライト膜は、アルミン酸とケイ酸のナトリウム塩溶液の水熱処理で得られる 1 μm 程度のゼオライト結晶粒を多孔性アルミナ等の支持体上に保持し、これを種として二次成長させて膜化する方法で作製されており、膜厚は数 10 μm 程度である。これを 100 nm レベルまで薄膜化すれば、透過率の向上により膜分離速度の大幅な向上が見込める。薄膜化を目的とした先行研究は少ないが、候補となる手法には次のようなものがある。

- (1) 申請者らは Al 源と Si 源をアルコキッドにすることで種結晶サイズを 100 nm 程度まで下げ、二次成長により膜厚 10 μm 以下で 0.4 nm の均一な貫通孔のゼオライト膜に成膜した。このサイズの種結晶は支持体表面上で凝集して数 μm 程度の堆積層を形成しやすく、これが膜の一部となるので、さらなる薄膜化には種結晶の均一分散が課題となる。
- (2) 多孔性シリカやコロイダルシリカを Si 源として Al³⁺存在下で水熱処理してゼオライト化する。これは種結晶を用いないため種結晶サイズ以下の膜厚が可能と考えられるが、溶解・再析出により膜状ではなく粒子状に結晶が生成し、粒子間空隙が膜欠陥となりやすいのが課題である。
- (3) アルミノシリケートゲルへのマイクロ波照射によりゼオライト化する⁽⁶⁾。これも種結晶を用いない方法であり膜厚 8 μm 程度の成膜を実現している。しかし前者同様ゼオライト化過程で粒子状に結晶が生成しており、薄膜化の際には膜欠陥の防止が課題となる。なお申請者らは予備実験で Al, Si アルコキッド溶液へのマイクロ波照射によりアルミノシリケートゲルを形成しており、ワンポットでのゼオライト化が可能と考えられる。

上記から推論されるゼオライトのナノ薄膜化への有効なアプローチは、上記手法 1 のアルコキッド原料の利用、手法 2 のアモルファスゲルの直接結晶化、手法 3 のマイクロ波加熱を組み合わせ、さらに前駆体としてアモルファスゲルのナノ薄膜を用いることである。

2. 研究の目的

ガス分離用途のゼオライト膜の透過性能

の向上を目的として、現状 10 μm 程度のゼオライト層を 100 nm レベルに薄膜化する基盤技術を構築する。

膜透過速度は概ね膜厚さに反比例する。従って従来作製困難と考えられてきたゼオライトナノ薄膜を実現することで、膜分離プロセスの大幅な高速化・省エネルギー化を達成する。これによりバイオエタノール普及上の主要課題であった脱水プロセスの膜プロセスへの転換を促進し、温暖化対策に寄与することを目的とする。

3. 研究の方法

従来法の多くは 1 μm 程度の種結晶を用いるため薄膜化に限界があったが、新規手法としてマイクロ波加熱による高速・均一な結晶化により、種結晶によらずナノ薄膜を直接形成する方法を検討した(図 1)。

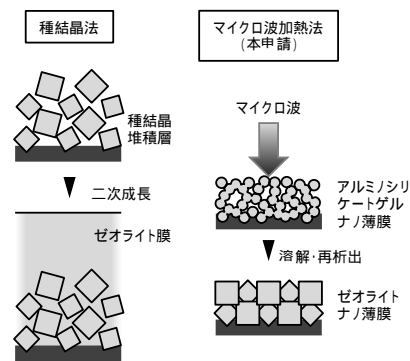


図 1 ゼオライト膜形成法

4. 研究成果

図 2 に示す手順で Al および Si のアルコキッドの加水分解溶液に 300 W マイクロ波を照射して 371 K に加熱し、LTA 型ゼオライトを合成した。

マイクロ波加熱によって LTA ゼオライトが形成されるプロセスを ²⁹Si-NMR, XRD, TEM, SAXS, DLS, SEM を用いて次のように具体的に明らかにした：

- (1) マイクロ波加熱前に重縮合が緩やかに開始するとともに結晶核が形成される。
- (2) マイクロ波加熱によって粒子成長が進むものの、最初から結晶核を中心に LTA ゼオライト層が成長するのではなく、一旦非晶質相を形成した後に結晶化する。
- (3) 非晶質相が全て LTA に転換した後は溶液中の未反応原料やオリゴマーを結晶相に取り込みながら成長する。
- (4) 原料を全て消費した後も結晶粒子の粗大化が進むが、ある段階(本研究では 36 h - 48h)からは LTA 相の非晶質化が起きる。

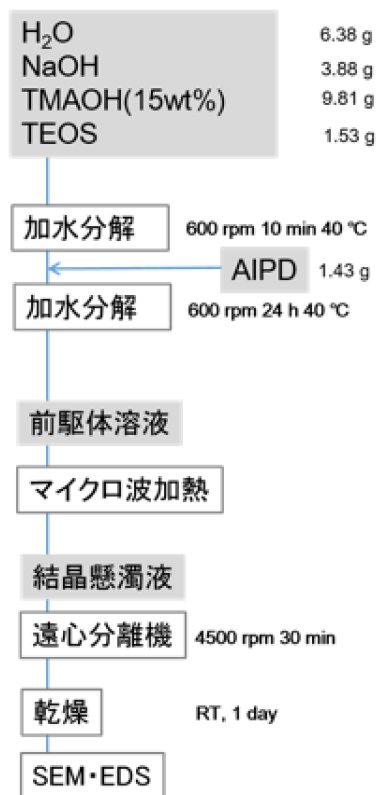


図 2 ゼオライト合成手順

すなわち単純な結晶核生成・成長モデルは当てはまらず、両者の間に非晶質相の成長と結晶化の段階が存在することが大きな特徴である。これがマイクロ波加熱特有のものであるか、それとも原料としてアルコキシドを用いたことに起因するのかは現時点では不明である。しかし 12 h 程度でほぼ収率 100 % の LTA が得られることは、マイクロ波加熱が LTA ゼオライトの高速合成に適していることを示している。

今回得られた結果は、加熱時間 200 min 頃までは重縮合反応による非晶質相の成長が非晶質相やオリゴマーの結晶化速度に優越しているものの、それ以降は結晶化速度が上回り、36 h 経過後は非晶質化をもたらす溶解・再析出または結合の再配列の速度が支配的になる様子を示唆している。すなわち適切な条件を選べばマイクロ波加熱によって非晶質の LTA への転換が選択的に行われるのであり、アルミノシリケート薄膜を前駆体として従来法よりも薄い LTA 薄膜を形成することは十分に実現可能性があることが今回の研究で示された。

本研究で明らかになった加熱時間ごとの結晶成長のプロセスは以下のとおりである。

- (1) 加水分解から加熱開始まで:
マイクロ波を照射する前にすでに部分的に重縮合が少なくとも Q₃ レベル (Si 原子に係る 4 つの結合のうち 3 つが O 原子を介して他の Si または Al 原子と結合している状態) まででは進行して非晶質

を形成しており、さらに数 nm 程度の微結晶も生成している (図 3(a))

- (2) 0 – 200 min:
前駆体溶液中の微結晶を核として粒子が成長するが、その成長相は主に非晶質である (図 3(b,c), 図 4, 図 5)
- (3) 200 – 400 min:
収率は 10・15% 程度である (図 6) が 100 nm 程度の粒径を維持したまま (図 7) 非晶質から LTA 型への結晶化が急速に進行する (図 4, 図 5, 図 3(d))
- (4) 400 min – 12 h:
収率が 100% に向かって増加する (図 6)。新たに生成する相も LTA 型であり (図 4)、粒径は 160 nm 程度まで緩やかに増加する (図 7)。
- (5) 12 – 36 h:
ほぼ全量が LTA 型となった状態を維持しつつ (図 4, 図 5)、粒径が 250 nm 程度まで緩やかに増加する (図 7)。
- (6) 36 – 48 h:
収率はほぼ 100% のまま (図 6) 結晶性が低下し (図 5) 粒径も 90 nm 程度まで減少する (図 7)。これは固体の全量は維持したまま LTA ゼオライトが非晶質に転換したことを意味している。

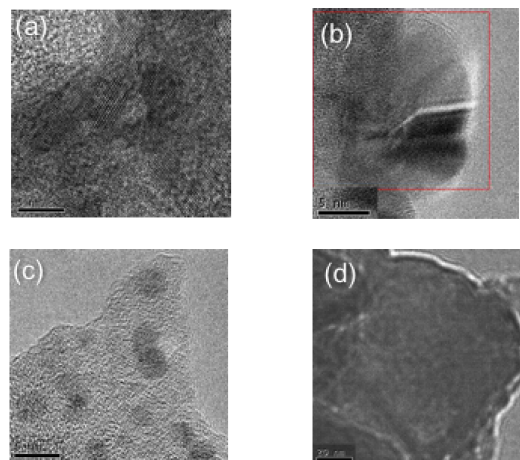


図 3 各マイクロ波加熱時間毎の生成物の TEM 像。加熱時間 (a) 0 min (前駆体溶液) (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 400 min

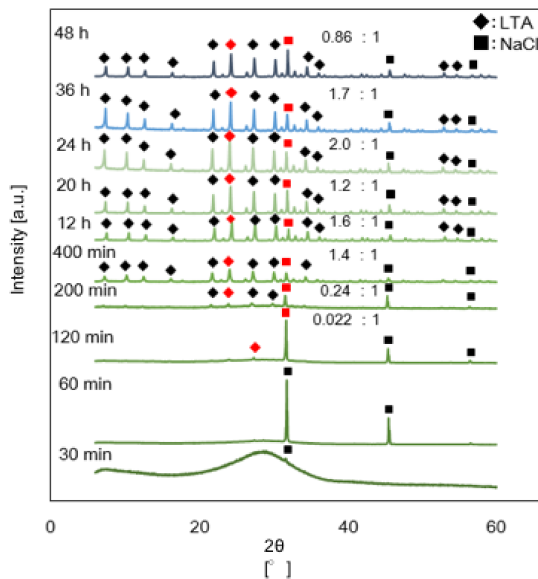


図 4 各マイクロ波加熱時間での生成物の XRD パターン

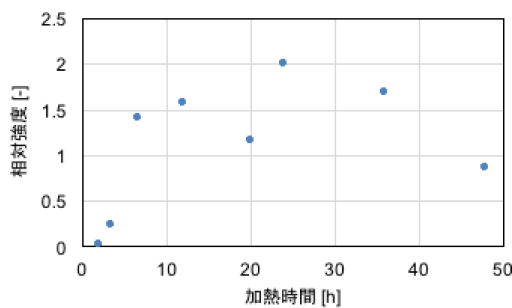


図 5 LTA ピークの相対強度のマイクロ波加熱時間依存性

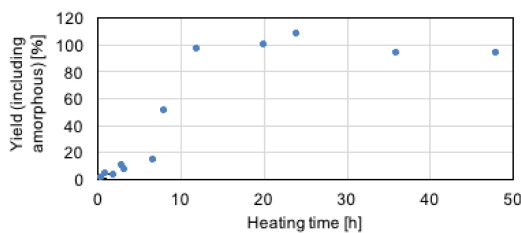


図 6 マイクロ波加熱時間に対する収率 (非晶質を含む) の変化

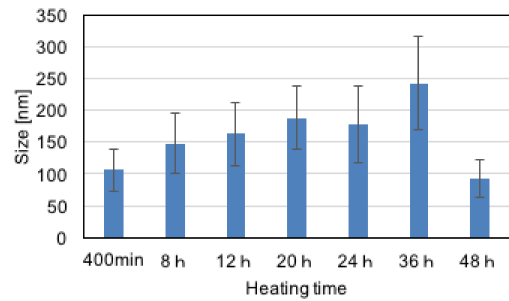


図 7 SEM 画像より得た生成粒子の個数平均径

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Ryohei Chida, and Takeshi Higuchi;
 “Low-temperature synthesis of zeolite from porous silica by hot-water and steam treatment,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 査読有, Vol. 81, No. 2, 2017, pp. 423-426
 DOI: 10.1007/s10971-016-4201-2

〔学会発表〕(計 3 件)

伊藤一海, 樋口健志, 「マイクロ波によるアルミノシリケートからのゼオライト合成過程の解明」, 第 8 回日本セラミック協会東北北海道支部山形地区セミナー 0-01, 2016 年 10 月 15 日, 山形大学米沢キャンパス(山形県・米沢市)

伊藤一海, 樋口健志, 「マイクロ波加熱によるアルミノシリケートからのゼオライト合成過程の解明」, 化学工学会第 48 秋季大会 T105, 2016 年 9 月 6 日, 徳島大学常三島キャンパス(徳島県・徳島市)

伊藤一海, 千田遼平, 樋口健志, 「マイクロ波によるアルミノシリケートからのゼオライト合成過程の解明」, 福島化学工学懇話会第 6 回 福島地区 CE セミナー 0-2, 2015 年 12 月 19 日, 日本大学工学部(福島県・郡山市)

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.mendeley.com/profiles/takeshi-higuchi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

樋口 健志 (HIGUCHI, Takeshi)

山形大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号: 40312756